

Catálisis de Oxidación Inspirada en Metaloenzimas

Miquel Costas, Universitat de Girona

La formación y la escisión del enlace O-O es posiblemente la reacción más importante en los organismos vivos. La rotura reductora del enlace O-O se lleva a cabo en el citocromo C oxidasa. [1] Esta reacción constituye el componente básico de la respiración celular en organismos aeróbicos, y representa una fuente primaria de energía. La escisión del enlace O-O también tiene lugar en oxigenasas, [2] y resulta en la generación de especies de metal-oxo con altos estados de oxidación, altamente electrófilos, responsables de transformaciones oxidativas. Por otro lado, la formación del enlace O-O se lleva a cabo en un clúster Mn_4Ca en el Centro generador de oxígeno Evolving del Fotosistema II (PSII) de las plantas verdes y algunas bacterias. En ambas enzimas oxidativas y de respiración, participan especies metálicas donde los iones metálicos adoptan estados elevados de oxidación; en las oxigenasas como resultado de reacciones de escisión del enlace O-O, mientras que en el PSII éstas son responsables de la formación del enlace O-O. [3]

Complejos de coordinación que reproducen aspectos estructurales de sitios activos enzimáticos han demostrado ser competentes para catalizar reacciones análogas, y recientemente algunos de estos complejos se han convertido en herramientas muy atractivas para la síntesis orgánica. [4-8] Además, el estudio de los mecanismos de acción de estos catalizadores ha arrojado luz en los detalles moleculares de los sistemas enzimáticos. Nuestro grupo de investigación lleva a cabo este enfoque y tiene como objetivo el estudio de la química de los complejos de coordinación de hierro con ligandos nitrogenados químicamente robustos y que pueden sostener altos estados de oxidación.[5-8] Nuestros avances en este tema se discuten en la conferencia

[1] S. Ferguson-Miller, G. T. Babcock, Chem. Rev. 1996, 96, 2889-2907.

[2] a) M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Jr., Chem. Rev. 2004, 104, 939-986. B) B. J. Wallar, J. D. Lipscomb, Chem. Rev. 1996, 96, 2625-2658. C) E. I. Solomon, et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4570. d) S. Shaik, et al. Chem. Rev. 2010, 110, 949-1017. e) E. G. Kovaleva, J. D. Lipscomb, Nat. Chem. Biol. 2008, 4, 186-193.

[3] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, Nature 2011, 55.

[4] a) L. Que, W. B. Tolman, Nature 2008, 455, 333-340. b) A. Company, et al. in Iron-Containing Enzymes, Versatile Catalysts of Hydroxylation Reactions in Nature (S. P. De Visser, D. Kumar), RSC, Cambridge, 2011.

[5] a) A. Company et al. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 15766. b) L. Gomez et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 5720.

[6] a) O. Cusso et al. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 14871 b) I. Prat et al. Nat. Chem.

[7] O. Cusso et al. Org. Lett. 2013, 15, 6180

[8] a) J. Lloret-Fillol Nat. Chem. 2011, 3, 897, b) Company et al. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 4624